

# ガラス毛管内の水の過冷却現象について

各 務 頼 文\* ・ 杉 浦 行\*\*  
杉 森 正 義\*\*\* ・ 今 村 隆 一\*\*\*\*

## Phenomenological Studies on Supercooled Water in Glass Capillaries

Yoribumi KAGAMI, Akira SUGIURA,  
Masayoshi SUGIMORI, Takakazu IMAMURA

(Received Sept. 30, 1966)

In this paper, we have studied the freezing of supercooled water in glass capillary tubes. To investigate the complicated phenomena which occurs in the tubes, some photographs have been taken. Details of our experimental apparatus are also described.

### 1 緒 言

水の過冷却現象については、今までに数多くの実験がなされてきた。雲の発生等の気象学上の立場から、特に微小水滴の過冷却現象の研究が多くの研究者によって行なわれ、種々の結論が発表されているが、まだ確定したものは得られていないようである。

これは微小水滴が空気中のちりなどのような微粒子を含んでいる場合と、そうでない場合とでは非常に違った氷結温度を示すためである。試料である水滴が微粒子を含まないようにすることは非常に困難であるが、この場合について、今までに約 $-50^{\circ}\text{C}$  ぐらいの過冷却水滴の存在が観測せられている。

微小体積の水の過冷却現象を調べるのに、上述したように水が水滴を作っている場合を対象とするほかに、薄膜状をなす場合や、毛管内に入れられた場合なども考えられる。我々は、今まであまり研究が行なわれていない毛管内の水の過冷却現象を取り上げてみることにした。この場合、試料には空気中の微粒子を数多く含んでいると考えられる。

### 2 準備的考察

一般に、液体を冷却して行く場合には、図1に示すような冷却曲線 ABDEF に沿って、冷却、凝固、冷却の過程が行なわれるが、時に凝固点(B)に達しても凝固が始まらず、そのまま液体の状態を保って、温度がCまで下がることがある。これを過冷却という。しかし、この場合も何かのきっかけで、過冷却状態に核が生成され、それが成長し始めると凝固が急速に始まり、温度は理論上の凝固点まで上がる。(CD)この過冷却現象は、多くの物質の凝固過程で多かれ少なかれ起こることで、水の場合には容易に約 $-7^{\circ}\text{C}$ までは下げられる。

凝固の進行には二つの違った要素がある。すなわち、一つは核の生成であり、他の一つは核の成長である。核の生成数N、および核の生成速度Gを温度に対してプロットすれば、図2に示すような曲線となるが、一般に両曲線の形や、その相対的關係位置は物質によってそれぞれ異なる。ガラスの場合には、NがN'の位置まで移っており、生成と成長とがずれてい

\*教授 \*\*学生 (現在大阪大学大学院在学中) \*\*\*助手 \*\*\*\*教務員

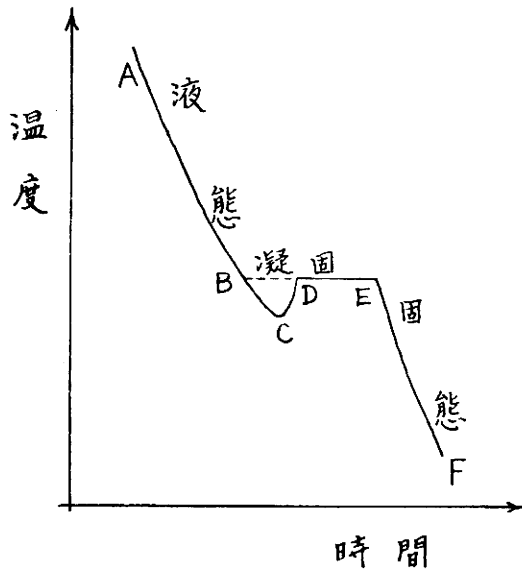


図 1

るため凝固した場合に非晶質となる。

さて、凝固のきっかけとなる核の生成には、二つの場合がある。その一つは、液体中またはその表面に存在する、空気中のちりなどによる核生成である。この場合、ある種の微粒子では、それが active になる温度がきまっている。他の一つは、上述のような核となる微粒子がないために、固態に似た形態をとっている分子の集団によって凝固が開始する場合である。すなわち、この集団がある程度以上に大きくなると凝固が始まる。前者を heterogeneous nucleation (異質核生成)、後者を homogeneous nucleation (均質核生成) などといった。均質核生成は自発的核生成 (spontaneous nucleation) ともいわれるが、これについてはある程度の理論ができていて、液体から固体へ移る凝固過程における核生成は、気体から液体へ移る

凝縮過程の際の核生成と似ているので、後者の場合に対して用いる考え方をそのまま、前者の場合にあてはめることができる。

過飽和蒸気の凝縮過程に対する理論では、気体状態 (A) の中で、その密度変動によってできた分子の集合によるごく微小な集団 (embryo) が、液相の核になると考える。いま、この核が球状の微小液滴であるとみなし、その半径を  $r$  とする。温度を  $T$ 、過飽和蒸気の蒸気圧を  $P$ 、液滴の表面張力を  $\sigma$ 、液滴の 1 分子が占める体積を  $v_B$ 、ボルツマンの定数を  $k$  とすると、この過飽和蒸気とちょうど平衡を保つことのできるような液滴の半径  $r^*$  は、Thomson の公式、すなわち

$$\log_e \frac{P}{P_\infty} = \frac{2\sigma v_B}{r^* k T}$$

から求められる。ただし、 $P_\infty$  は液体が大量に存在して、その液面が平滑であるときに平衡する液面上の飽和蒸気圧である。もし、核の半径  $r$  が  $r^*$  より小であれば、その核は蒸発して消滅してしまうが、 $r^*$  より大であれば、蒸気がどんどん凝結して、より大きな液滴へ成長していく。そしてこの場合は、ほかに液滴を作るための核物質なしに、まったく蒸気自身の性質である密度変動によって起こる液滴の形成であるから、自発的核生成である。この  $r^*$  の大きさは、自発的核生成を行なわせるためにできなければならない最小限の核の大きさであって、過飽和蒸気の過飽和度によってきまり、これが大きいほど小である。また一方、蒸気の密度変動でできる蒸気分子の集団は、大きさの小さいものほど多くでき、大きいものはでき方が少ないから、蒸気の過飽和度が大であるほど自発的核生成は起こりやすい。

気相にできた半径  $r$  の液滴の熱力学的ポテンシャルの変化  $\Delta\phi$  と  $r$  との関係を求めて、それを図にえがくと、図 3 のようになる。 $\Delta\phi$  は  $r = r^*$  で最大値をも

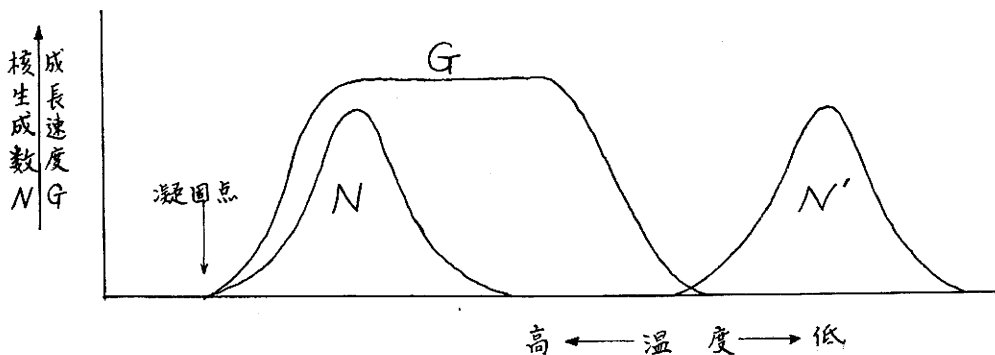


図 2

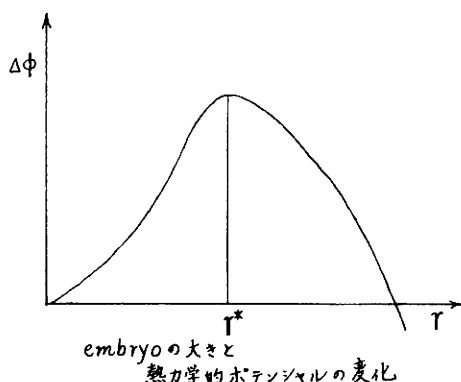


図3

ち、一般の平衡状態の場合とは違う様相を示す。

なお、1成分系、2相の平衡状態における温度と圧力の関係を与える Clapeyron-Clausius の式から出発して、先の Thomson の式を用いることによって、

$$r^* = 2\sigma T_0 v_B / (T_0 - T), \quad T_0 \text{ は沸点}$$

がえられる。

以上の考察では気相から液相へ移る場合を取り扱ったのであるが、Aを液相、Bを固相として考えることによって、過冷却液体から、固体の自発核ができる場合も同様に取り扱うことができる。この場合、過飽和度の代わりには過冷却度が使われる。過冷却液体が均質核生成によって凝固するときの温度を  $T_1$ 、(巨視的な)凝固点を  $T_0$  として、単位体積当たりの核生成速度と温度との関係は、図4のようになる。

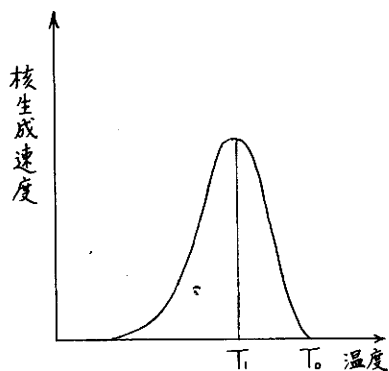


図4

さて、今まで述べてきたのは均質核生成の場合である。普通の実験では異質核生成の場合が多く、このときは均質核生成とは違って、種々の要素がはいってくるので、理論づけは困難である。例えば、液体を入れた容器の器壁の影響、液中、または液面に存在する微粒子の影響などが考えられる。また、ある種の液体では電場または磁場の影響を受け、あるいはイオンの影

響を受けることもある。したがって、異質核生成による凝固過程は、均質核生成の場合よりも高い温度において起こる。

蒸留水の中にも微粒子は当然多く含まれている。この中で、最も active な核の存在確率は水の体積に比例するものと考えられる。したがって、もし氷結が水の中の微粒子によって始まるものとすれば、氷結温度は水の体積に依存するであろう。またもし、氷結が水の表面にある微粒子によるものとすれば、試料の表面積を小さくすることによって、より低い氷結温度が得られる筈である。

### 3 実験の方法

#### (1) 試料

ガラス管等を洗浄するには、普通の蒸留水を使用し、試料となる水は、普通の蒸留水を更に2度蒸留したものを、ガラスびんの中にたくわえておき、実験の都度取り出して使用した。

#### (2) 毛管

外径15mm、内径13mmの市販のソーダガラス管を、実験書に述べてある方法によって洗浄したのちに、ガスバーナーで引き伸ばし、適当な細さにしたものから、長さ約3cm、太さほぼ様な毛管を切り取って用いた。これらの毛管の内径は、管内へ注入した水銀糸の長さ重量とから計算、推定した。

#### (3) 実験の方法

-55°C まで冷却可能な電子低温装置に付属の液槽の中へエチルアルコールを入れ、その中へ直径5cm、長さ13cmの真ちゅう棒を浸し、その上端の平面上に、試料の水を注入した毛管を静置して、周囲をスチロフォームの断熱材でおおう。低温装置を働かせてアルコールを冷却すると、毛管内の水も冷却され、ある温度で氷結する。この毛管内の様子を観察するため、青色フィルターを通した光を側面から毛管にあて、その様子を絶えず水平顕微鏡でながめ、また同時に写真撮影も行なった。管内の水が氷結を開始すると、視野が暗くなり、また管内のメニスカスが突然移動するので、容易にその瞬間をとらえることができる。図5および写真1、2に実験装置の概観を示しておく。

#### (4) 温度の測定

毛管内の水の温度の測定には、銅-コンスタンタン熱電対を使用し、その測温接点を試料台上で、毛管の近傍に張りつけた。この際、熱電対が示す温度と毛管内の水温とはずれがあるはずであるが、あらかじめ毛管内の水の中へ直接熱電対の接点をそう入して測温

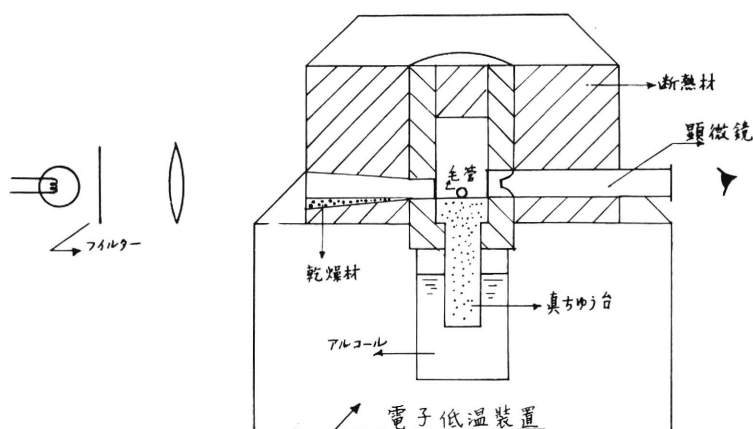


図5

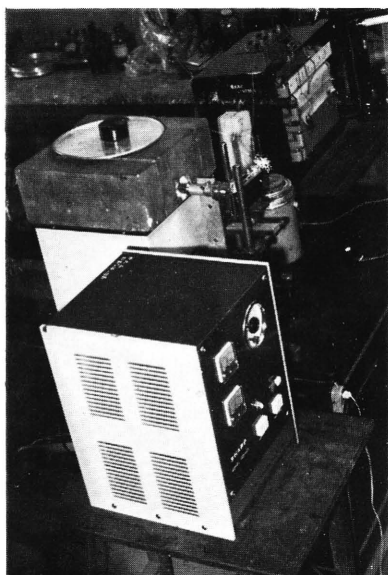


写真1

した場合の冷却曲線を作り、それに適当な補正を施した較正曲線を作っておくことによって、上述の難点を解消した。

#### 4 結果と考察

毛管内の水の過冷却について、今までに発表された2, 3の文献を調べると、

- (1) 毛管内の水の氷結温度は毛管の口径に依存する。
- (2) 氷結温度は水柱の体積に依存する。
- (3) 氷結温度は水の表面積に依存する。
- (4) 氷結温度は毛管自体に関係して、口径には依存しない。

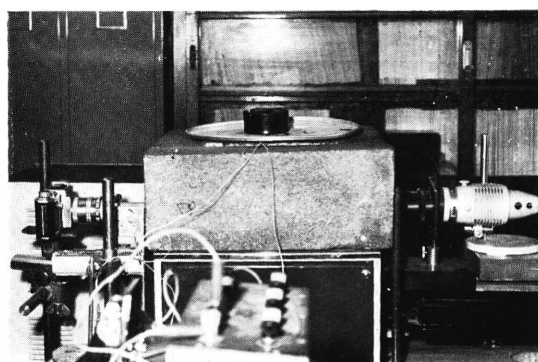


写真2

等々、まちまちな結論が出されており、特に(1)と(4)のように相反する結果が出ている場合もある。これは実験の方法が異なっていることや、使用した水が大いに関係していると考えられる。事実、試料である水の蒸溜時間と氷結温度との関係を、Mossop らは指摘し、蒸溜時間が長いほど低い氷結温度が得られることを報告している。

我々は既に発表されたこれらの結論を考慮しながら、我々の実験で得たデータから、氷結温度が主として何に依存するかを考えてみた。

我々が使用した毛管は次の3種類である。

表1

毛管の種類	外径 (mm)	内径 (mm)	繰り返した 実験回数
A	0.87	0.69	14
B	2.01	1.00	25
C	2.52	1.91	17

毛管の種類が少ないために、(1)に示したような口径による影響の有無は不明である。図6は氷結温度と水の体積との関係を示したものであって、ここにプロットした点は実験の平均値を表わしている。

これからわかることは、同一の毛管においては、氷結温度が大体水の体積に一次的に依存するというものである。しかし、同体積でも毛管によってその氷結温度がかなり違い、毛管の口径が大きいほど、低い氷結温度が得られている。同一の毛管において、その中に入れられた水柱の体積はその水柱の長さに比例し、その表面積はもしメニスカスの部分を考慮しなければ、体積と同様に水柱の長さに比例する。したがって、同一毛管内の水の氷結温度が、その体積に依存するのか、表面積に依存するのかは速断することはできない。しかし、太さの違う毛管では同じ体積の水柱でもその表面積が違う。すなわち、もしメニスカスの面積を考慮しなければ、毛管の口径が大きいほどその表面積は小さい訳である。現在の試料の体積範囲ではメニスカスを考慮しても上述のことは言える。したがっ

て、(3)の結論、すなわち氷結温度が表面積に影響されるということを考えると、口径の大きいほど、同一体積でも氷結温度が下がることが説明されよう。

つぎに、図7は表面積に対する氷結温度の関係を示したものである。ただし、メニスカス部分は曲面でなく平面として計算し、表面積の中に加えてある。図では、縦軸に氷結温度をとり、横軸には水柱の表面積と等しい表面積を持つような水滴の直径をとってある。これと Chahal らの示した結果とを比べてみると、ほぼ等しい傾きを示しているが、全体的に高い氷結温度を表わしている。

以上のことをもとにすると毛管内の水の氷結温度は、水柱の体積よりもその表面積に、より多く影響されるのではないかと考えられる。

写真3ないし写真6は毛管内の水が凝固する過程の様子を示す一連の写真であって、この際使用した毛管の内径は1.91mmである。写真3の(3)は氷結する以前の約 $-17^{\circ}\text{C}$ の様子である。この例では、 $-18.8^{\circ}\text{C}$ で凝固を開始した。写真3の(4)参照。

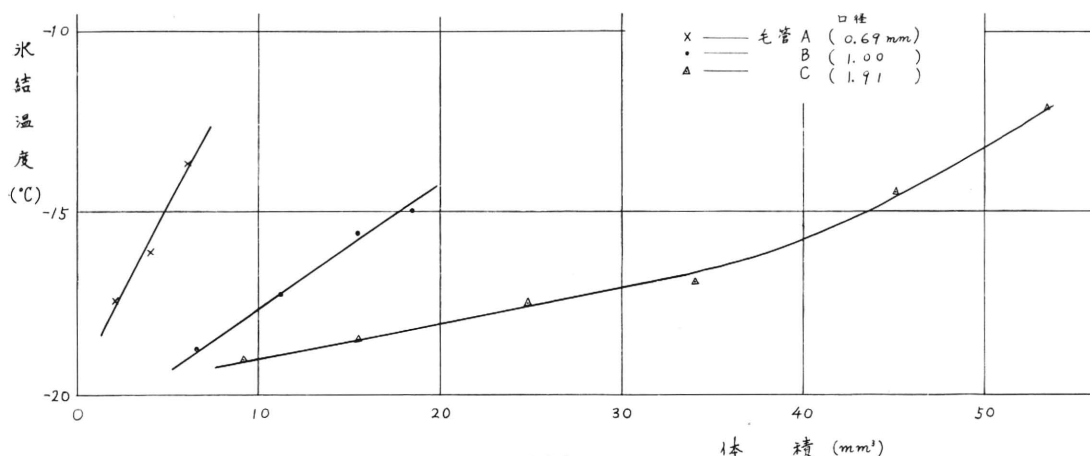


図6

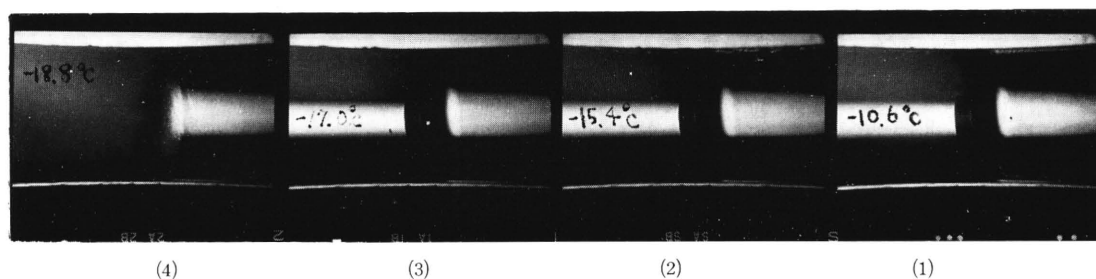


写真3

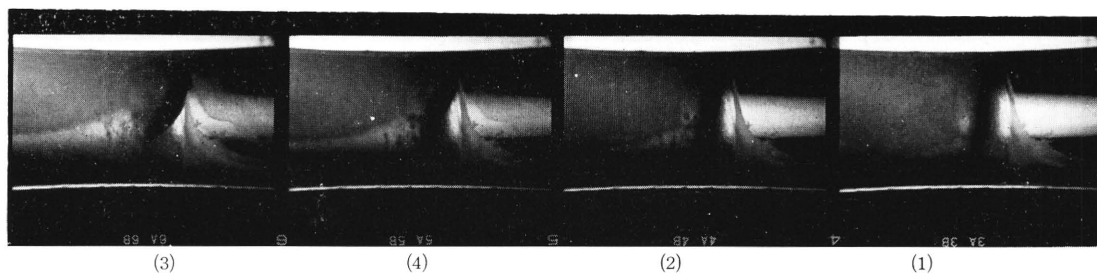


写真4

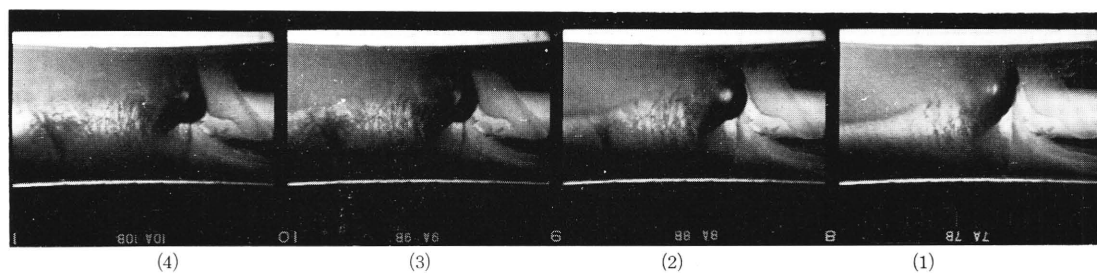


写真5

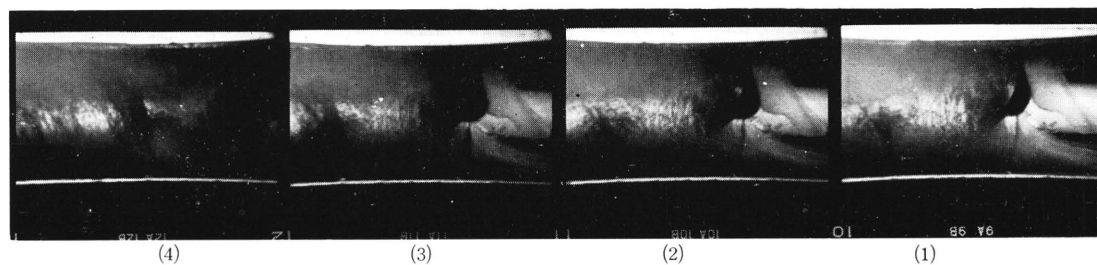


写真6

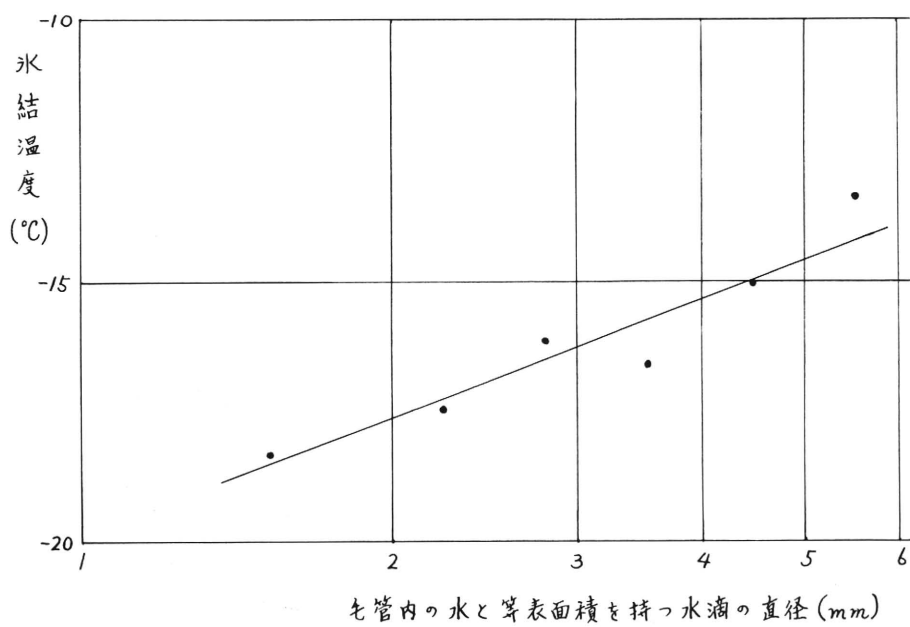


図7

今まで透明であった水の部分が瞬間的に白濁し、同時にメニスカスの外の毛管の内壁に付着していた水滴も凍った。そして時間の経過とともに、氷と思われるほぼ透明の状態が、メニスカス、あるいは試料台に近い側から始まる。(写真4) この状態が進行して行くにしたがって、白濁した部分から突起が発生し、(写真5以後) やがて全体が凍って凝固が終了した。写真6の(4)。写真3の(4)から写真6の(4)まで、すなわち凝固開始から終了までの経過時間は約20秒である。

この白濁した部分がどのような状態にあるのかは我々の実験では解明できなかったが、一見、はなはだ粘度の大きな状態と思われる。

この実験を行なうにあたり、その費用の一部を文部省の科学研究費に仰いだことを付記する。

## 文 献

実験にあたって参考とした内外の文献を、一括して次に掲げておく。

- J. Frenkel: *Kinetic Theory of Liquids*, (1946)  
Dover Publications, New York
- M. J. Sinnott: *The Solid State for Engineers*, (1958)  
Toppan Co., Tokyo
- H. Oura: *J. Phys. Soc. Japan*, **5** (1950) 277
- A. W. Brewer et al.: *Proc. Phys. Soc.*, **B64** (1951) 765
- R. G. Wylie: *Proc. Phys. Soc.*, **B66** (1953) 241
- K. Ouchi: *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, **6** (1954) 43
- S. C. Mossop: *Proc. Phys. Soc.*, **B68** (1955) 193
- R. S. Chahal et al.: *Brit. J. appl. Phys.*, **16** (1965) 231
- 堀 健夫: *低温科学(物理編)* **15** (1956) 33
- 久保輝一郎 ほか: *工業化学雑誌* **59** (1956) 273  
(昭和41年9月30日受理)